

І.Ю. Криклива<sup>1</sup>, О.І. Дудка<sup>1</sup>, Хальмаер Мартін<sup>2</sup>

## Сплави системи Мо-Si-B

<sup>1</sup>НТУУ «КПІ», пр. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, тел. 4549904, e-mail: [irina2510@ukr.net](mailto:irina2510@ukr.net)

<sup>2</sup>Дармштадтський Технічний Університет, Кароліненплац, 5, Дармштадт, 64289, Німеччина, тел. 49 6151 16 4122, e-mail: [vp.mh@tu-darmstadt.de](mailto:vp.mh@tu-darmstadt.de)

У роботі досліджено вплив кінетичних параметрів на мікроструктуру, фазовий склад та мікротвердість композитів системи Мо-Si-B, побудовано діаграму стану квазібінарної системи  $\text{MoSi}_2\text{-MoB}_2$ .

**Ключові слова:** жароміцні конструкційні матеріали, діаграма стану, безтигельна зонна плавка, спрямована кристалізація, Мо-Si-B.

*Стаття постуила до редакції 09.12.2010; прийнята до друку 15.03.2011.*

### Вступ

Сучасний розвиток техніки потребує створення матеріалів, здатних протистояти впливу агресивних газових середовищ, працювати в умовах високих робочих температур (вище 1100 °С), механічних навантажень. Тугоплавкі метали широко використовують у машинобудуванні, радіоелектроніці та освітлювальній техніці. Вони мають високі значення температури плавлення, температури кипіння та первинної рекристалізації, а також модуль пружності та показники міцності у широкому діапазоні температур, малий температурний коефіцієнт лінійного розширення та невисоку теплопровідність [1]. Сплави на основі молібдену використовуються як жароміцні конструкційні матеріали. Деталі з молібденових сплавів працюють у вакуумі при температурах до 1800 °С. Малолеговані молібденові сплави зміцнюються шляхом нагартування в процесі виготовлення напівфабрикатів штамповкою, прокаткою при температурах нижче за температуру рекристалізації (1300—1600 °С). Основним видом термообробки є відпал: відпал готових виробів для зняття напружень при 1000—1200 °С, відпал рекристалізації протягом декількох годин при температурі, що трохи перевищує температуру рекристалізації, і гомогенізуючий відпал злитків при 1800—2000 °С. Молібденові сплави нежаростійкі із-за легкоплавкості і летючості оксидів молібдену. Основний недолік молібденових сплавів, одержаних кристалізацією із розплавів є крупнозерниста мікроструктура. Останнє призводить до зменшення міцності, збільшення крихкості матеріалу. Подрібнення зерна може досягатися застосуванням таких технологій порошкової металургії як гаряче

пресування, механічне легування вихідних порошків. Але порошкові технології не дозволяють позбавитися пористості. Дисперсні порошки дозволяють зменшити розмір зерна, але відповідно підвищують повзучість матеріалу, що також знижує робочі температури конструкційного жароміцного матеріалу. Підвищити робочу температуру конструкційних матеріалів на основі молібдену можна за рахунок створення композиційного матеріалу, який складався б із молібденової матриці і включень силіцидів. Силіциди та тверді розчини кремнію в молібдені під час нагрівання забезпечують формування стійких плівок із оксиду кремнію [2], який захищає сплав від високотемпературної корозії до 1200-1300 °С. Додавання бору до сплавів Мо-Si дозволяє знизити температуру плавлення оксидної плівки і реалізувати ефект самозаліковування тріщин. Окрім того, із всіх механізмів зміцнення високотемпературних матеріалів найбільший ефект досягається під час армування монокристалічними волокнами. В якості волокон згідно будови діаграми стану Мо-Si-B можуть виступати потрійна сполука  $\text{Mo}_5\text{SiB}_2$ , або бориди та силіциди молібдену, скільки взаємодія потрійної сполуки і подвійних сполук з молібденом описується евтектичною діаграмою стану з обмежено розчинними компонентами. Оскільки, під час кристалізації із розплаву формуються, як правило, близькі до рівноважних границі розподілу волокно-матриця, то така мікроструктура повинна забезпечити і низьку швидкість повзучості при високих температурах. В роботах [3, 4] робилися спроби спрямовано закристалізувати сплави, що в полікристалічному вигляді володіють найбільшою корозійною стійкістю. Але із-за відсутності даних щодо хімічного складу евтектичного квазібінарного сплаву

регулярної армованої структури отримати не вдалося.

Тому, метою роботи є встановлення координат евтектичного сплаву в площині квазібінарного розрізу  $\text{MoB}_2\text{-MoSi}_2$  діаграми стану  $\text{Mo-Si-B}$  та вивчення закономірностей формування структури в залежності від кінетичних параметрів спрямованої кристалізації розплавів таких сплавів в умовах безтигельної зонної плавки.

## I. Методика і матеріали дослідження

Методом безтигельної зонної плавки (БЗП) порошкових пресовок [5] кристали сплаву  $\text{MoB}_2\text{-90MoSi}_2$  вирощувались зі швидкістю кристалізації 1, 2, 3, 4 мм/хв. Мікроструктура спрямовано закристалізованих кристалів досліджувалась в площині поперечного та повздовжнього перерізів по відношенню до напрямку вирощування кристалів з допомогою оптичного (Neophot 21) та растрового електронного (РЕМ 106 И) мікроскопів. Фазовий склад сплаву контролювався рентгенівським методом на приладі ДРОН-3М. Досліджувались також хімічний склад фаз методом мікрорентгеноспектрального аналізу та

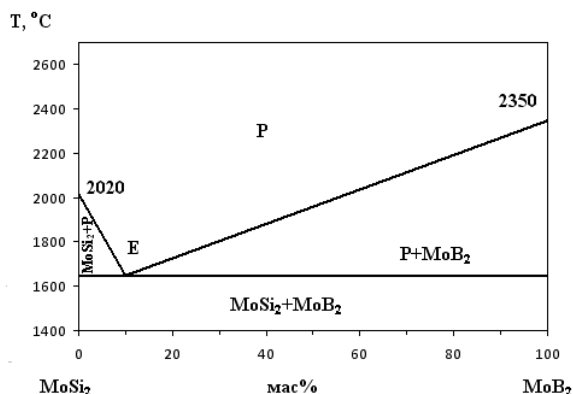


Рис. 1. Діаграма стану системи  $\text{MoSi}_2\text{ – MoB}_2$

мікротвердість, як окремих фаз, так і композиційного матеріалу вцілому. Мікротвердість сплаву вимірювалась на приладі Mikrohärtemessung GLW 13 безперервним вдавленням із навантаженням 1000 мН. Методом мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що сплав  $\text{MoB}_2\text{-90MoSi}_2$  містить дві фази: дисиліцид молібдену (матриця) і борид молібдену (включення). Рентгенофазовий аналіз підтверджує наявність таких фаз, як  $\text{MoB}$ ,  $\text{Mo}_2\text{B}$ ,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{Mo}_3\text{Si}_3$ . Як вихідні, використані порошки Si та Mo виробництва «Тулачермет» та аморфного бору Донецького заводу хімічних реактивів. Прямим синтезом із елементів синтезували порошки дибориду молібдену  $\text{MoB}_2$  та дисиліциду молібдену  $\text{MoSi}_2$  стехіометричного складу. Сплави з вмістом одного із компонентів 10, 20, 30 і 40 мас.% готували шляхом змішування порошків  $\text{MoSi}_2$  і  $\text{MoB}_2$ . В прогнозованій області вміст компонентів змінювався від сплаву до сплаву з кроком 2 мас.%. Із сумішей порошків формували пресовки пористістю 35-45%, які плавилась в електронно-променевої установці

«ЕЛА-6» та в індукційній установці безтигельної зонної плавки «Кристал – 206». Температуру плавлення сплаву визначали з допомогою пірометра під час нагрівання в електронно-променевої установці. Після плавлення готувались шліфи та досліджували мікроструктуру, фазовий склад та мікротвердість сплавів. Сплавоутворення досліджувалось шляхом нагрівання пресовок електронним променем до температури плавлення, короткочасної витримки розплаву протягом 1 хв. та наступного охолодження зі швидкістю 2000 град/хв.

## II. Результати дослідження та їх обговорення

Зміна температури плавлення у всьому концентраційному інтервалі системи  $\text{MoSi}_2\text{ – MoB}_2$  мала немонотонний характер (рис. 1). Найнижча температура плавлення характерна для  $\text{MoSi}_2\text{ – 10мас.}\% \text{MoB}_2$  (8 об.%, 12,5 мол.%) і складає  $T_{\text{пл.е.}}\text{ – }1650^\circ\text{C}$ .

На мікроструктурах сплавів із вмістом дибориду молібдену меншим 10 мас.% спостерігається дві фази, які відрізняються за кольором: темна і світла. Зерна темної фази мають округлену форму, проміжки між зернами заповнені витягнутими, стрижнеподібної форми включеннями світлої фази, між якими розташовуються прошарки темної за кольором фази. По мірі зростання концентрації дибориду в сплаві кількість ділянок зайнятих зернами світлої фази зростає. Зростають, також, розміри витягнутих зерен світлої фази. Їх форма стає більш викривленою і при додаванні 20 мас. % дибориду зерна світлої фази суттєво укрупнюються, набувають більш рівновісної форми (рис. 2).

Методами рентгеноспектрального аналізу встановлено, що світла фаза складається із атомів молібдену та бору, а темна із атомів молібдену та кремнію. Це свідчить про відсутність взаємної розчинності компонентів, а від так і про те, що система є евтектичною квазібінарною. Було досліджено вплив кінетичних параметрів процесу спрямованої кристалізації на мікроструктуру, фазовий склад та властивості композитів системи  $\text{MoSi}_2\text{ – MoB}_2$ , отриманих шляхом переплавлення пресовок із суміші порошків силіциду з добавкою 10 мас. % дибориду в умовах зонної плавки. Швидкість руху зони розплаву складала (1, 2, 3,4 мм/хв.). Встановлено, що в по мірі зростання швидкості кристалізації в кристалі зростає кількість дрібних пор округлої форми, що може бути пов'язано зі зростанням газонасиченості розплаву із-за неповного видалення пор на стадії спікання перед фронтом плавлення [6]. Кількість світлої боридної фази практично залишається незмінною по мірі зростання швидкості кристалізації, що свідчить про відсутність широкого температурного інтервалу кристалізації та підтверджує близький до евтектичного склад сплаву та евтектичний характер квазібінарної діаграми стану. Разом з тим, по мірі зростання швидкості

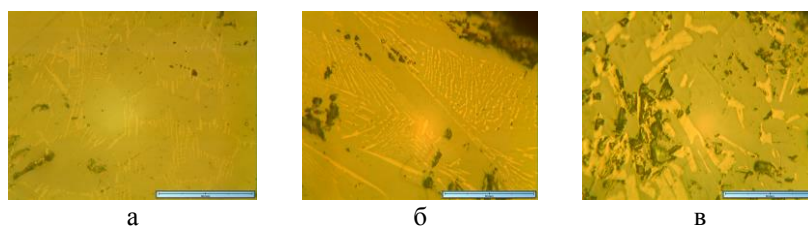


Рис. 2. Мікроструктура сплавів системи MoSi<sub>2</sub> – MoB<sub>2</sub> з вмістом MoB<sub>2</sub> 6мас.%(а), 10мас.%(б), 20мас.%(в).

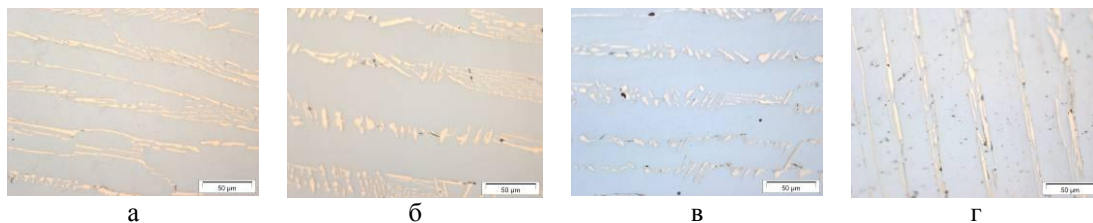


Рис. 3. Мікроструктура сплаву системи MoB<sub>2</sub>-90MoSi<sub>2</sub> при швидкості кристалізації 1 мм/хв (а), 2 мм/хв (б), 3 мм/хв (в), 4 мм/хв (г).

кристалізації, зростає ступінь витягнутості зерен боридної фази композиту та їх розташування змінюється від хаотичного до спрямованого в напрямку росту (рис. 3, г).

Спостерігається формування коміркової структури із стовпчастих зерен силіцидної фази, в проміжках між якими розташовується механічна суміш зерен боридної і силіцидної фаз, що також є свідченням евтектичного характеру будови діаграми стану. Формування комірчастої мікроструктури кристалу обумовлено деяким відхиленням хімічного складу сплаву від евтектичного. За даними рентгенофазового аналізу поряд з фазами дибориду та дисиліциду молібдену в кристалі виявляється невелика частка включень Mo<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> та Mo<sub>2</sub>B, MoB (рис. 4). Причому кількість включень по мірі зростання швидкості кристалізації збільшується.

Поява нижчих за вмістом металоїда тугоплавких сполук можлива як внаслідок розпаду дисиліциду та дибориду молібдену, так і в зв'язку зі збільшенням кількості атомів молібдену в розплаві. Оскільки зі

збільшенням швидкості кристалізації розплаву час перебування зерен дибориду та дисиліциду в зоні термічного впливу скорочується, то зростання кількості фаз, що утворюються під час розпаду, неможливе. Тому, причиною утворення включень, вірогідно, є порушення хімічного складу розплаву на фронті росту кристалу. Зростання концентрації молібдену в розплаві може відбуватися внаслідок більш швидкого випаровування бору та кремнію, оскільки з підвищенням швидкості кристалізації збільшується ширина зони розплаву і, відповідно, площа поверхні випаровування компонентів розплаву. Атоми кремнію і бору мають значно меншу масу ніж атоми молібдену і тому швидше випаровуються. Тому під час зонної плавки переважно розплав буде збіднюватися на вміст бору та кремнію. По мірі зростання швидкості кристалізації в розплав переходить більше домішок кисню, що завжди присутні на поверхні частинок порошку бориду та силіциду. Оскільки з підвищенням температури швидкість реакції

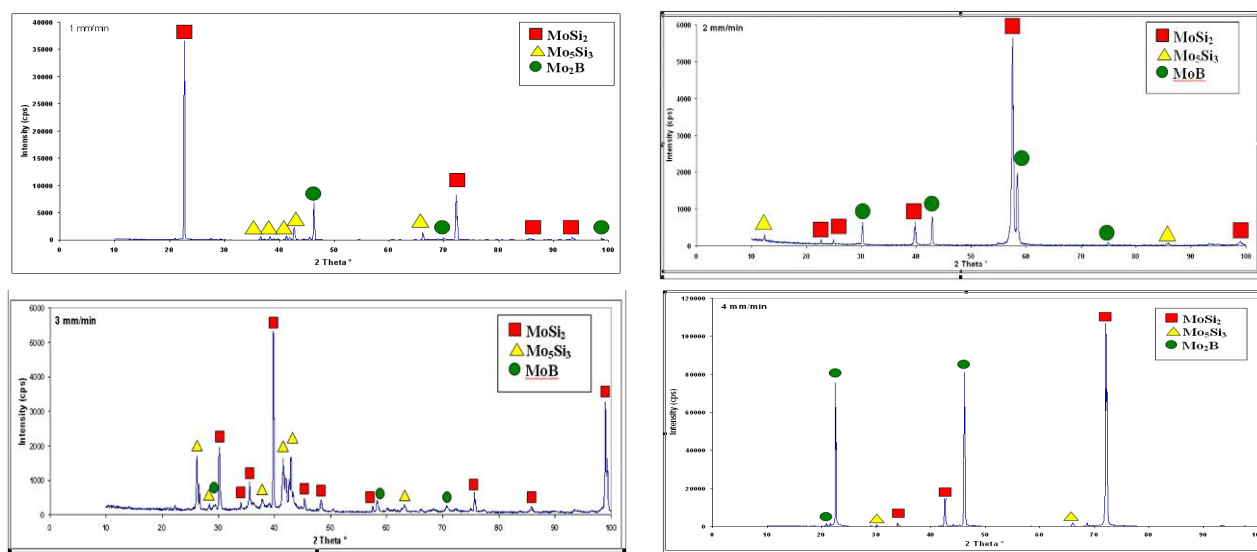


Рис. 4. Рентгенофазовий аналіз сплаву MoB<sub>2</sub>-90MoSi<sub>2</sub>, отриманого БЗП зі швидкістю кристалізації 1, 2, 3, 4 мм/хв.

Мікротвердість сплавів

Матеріал	Швидкість кристалізації, мм/хв	Мікротвердість, ГПа
MoSi <sub>2</sub>	–	12 <sup>*)</sup>
Mo <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>		11,7 <sup>*)</sup>
Mo <sub>2</sub> B		25 <sup>*)</sup>
MoB		23 <sup>*)</sup>
MoB <sub>2</sub>		12 <sup>*)</sup>
MoSi <sub>2</sub> – 10 мас. % MoB <sub>2</sub>	1	11,86
	2	11,63
	3	11,59
	4	12,3

<sup>\*)</sup>Г.В. Самсонов, І.М. Виницький. Тугоплавкіє соединения (справочник). Металлургия, М. 560 с. (1976).

окислення бору та кремнію зростає, зростає пружність пари продуктів реакції оксидів бору та кремнію, то відповідно кількість атомів бору та кремнію, що випаровуються із зони розплаву, буде збільшуватися по мірі збільшення швидкості кристалізації, що і призводить до порушення співвідношення компонентів розплаву, появи включень нижчих боридів та силіцидів. Мікротвердість композиту переважно визначається дисиліцидною фазою, що задовільно погоджується із значеннями твердості цих тугоплавких сполук (таблиця 1).

Встановлено, що зі зміною швидкості кристалізації мікротвердість сплаву MoB<sub>2</sub>-90MoSi<sub>2</sub> суттєво не змінюється. Оскільки на твердість переважно впливає концентрація фазових складових, то можна стверджувати, що кількість включень нижчих боридів і силіцидів молибдену не значна, а їх розміри значно менші розмірів зерен дибориду. Саме тому включення не фіксуються металографічно.

дисиліцидом молибдену, яка описується діаграмою стану евтектичного типу з практично нерозчинними в твердій фазі компонентами. Сплав із вмістом 10 мас.% MoB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> і T<sub>пл.</sub>=1650 °С є евтектичним. Показано, що мікроструктура спрямовано закристалізованого композиту являє собою матрицю із MoSi<sub>2</sub>, армовану волокнами MoB<sub>2</sub>. Орієнтація волокон змінюється в залежності від швидкості кристалізації від хаотично орієнтованих до орієнтованих вздовж напрямку кристалізації. Методами мікрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів виявлено утворення нижчих боридів та силіцидів молибдену, що пояснюється порушенням співвідношення між концентраціями атомів Мо, Si та В в розплаві внаслідок більш швидкого випаровування останніх.

**Криклива І.Ю.** – аспірант ІФФ НТУУ «КПІ»;  
**Дудка О.І.** – к.т.н., доцент, заст. декана ІФФ НТУУ «КПІ»;  
**Хальмаер Мартін** – д.т.н., професор, зав. каф. Фізичної металургії.

## Висновки

Встановлено взаємодію між диборидом та

- [1] Fang Wang, Aidang Shan, Xianping Dong, Jiansheng Wu. Microstructure and oxidation behavior of directionally solidified Mo–Mo<sub>5</sub>SiB<sub>2</sub> (T<sub>2</sub>)–Mo<sub>3</sub>Si alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, **462**, pp. 436-441 (2008).
- [2] S. Katrych, A. Grytsiv, A. Bondar, P. Rogl, T. Velikanova, M. Bohn. Structural materials: metal–silicon–boron. On the melting behavior of Mo–Si–B alloys // *Journal of Alloys and Compounds*, **347**, pp. 94-100 (2002).
- [3] M. Krüger, S. Franz, H. Saage, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jéhanno, M. Böning, H. Kestler. Mechanically alloyed Mo–Si–B alloys with a continuous α-Mo matrix and improved mechanical properties // *Intermetallics*, **16** (7), pp. 933-941 (2008).
- [4] D. Sturm, M. Heilmaier, J.H. Schneibel, P. Jéhanno, B. Skrotzki, H. Saage. The influence of silicon on the strength and fracture toughness of molybdenum // *Materials Science and Engineering*, **463** (1-2), pp. 107-114 (2007).
- [5] I. Bogomol, O. Vasylykiv, Y. Sakka and P. Loboda. Mechanism of nucleation and growth of directionally crystallized alloys of the B4C–MeB<sub>2</sub> system // *Journal of Alloys and Compounds*, **490** (1-2), pp. 557-561 (2010).
- [6] П.І. Лобода. Фізико-хімічні основи створення нових боридних матеріалів для електронної техніки і розробка керамічних катодних вузлів з підвищеною ефективністю // *Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук* (2004).

I.Yu. Kryklyva<sup>1</sup>, O.I. Dudka<sup>1</sup>, Halmaer Martin<sup>2</sup>

### **Alloys of system Mo-Si-B**

<sup>1</sup>NTUU «KPI», av. Victory, 37, Kyiv, 03056, Ukraine, e-mail: [irina2510@ukr.net](mailto:irina2510@ukr.net), phone: +(044) 4549904

<sup>2</sup>Darmstadtssky Technical University, Karolinenplats, 5, Darmstadt, 64 289, Germany, e-mail: [yp.mh@tu-darmstadt.de](mailto:yp.mh@tu-darmstadt.de),  
phone: 49 6151 16 4122

The influence of kinetic parameters on the microstructure, phase composition and microhardness of composites of Mo-Si-B is studied, diagram of the system MoSi<sub>2</sub>-MoB<sub>2</sub> is built.